ÜBER TRI-, TETRA- UND PENTACYCLISCHE VERBINDUNGEN, DIE IN BEZIEHUNG ZUM STERANTHREN STEHEN

Inauguraldissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

HERBERT MAAR

aus Bechhofen/Mfr.

Verlag Chemie GmbH · Weinheim/Bergstraße

1964 und 1962

1963

1964 F 117

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 11. 1963

Dekan:	Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdrucke aus: Liebigs Ann. Chem. 674, 129-152 (1964)
Chem. Ber. 95. Jahrg. 1962, Heft Nr. 7, Seiten 1826-1828

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Polycyclische Verbindungen, XIV

Über tri-, tetra- und pentacyclische Verbindungen, die in Beziehung zum Steranthren stehen

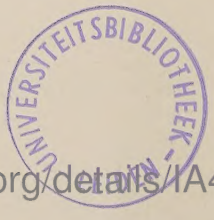
von Emil Buchta und Herbert Maar

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Liebigs Ann. Chem. **674**, 129–152 (1964)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41536528_0109

Polycyclische Verbindungen, XIV[1]

Über tri-, tetra- und pentacyclische Verbindungen, die in Beziehung zum Steranthren stehen

von Emil Buchta und Herbert Maar[2]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 1. August 1963

Es wird hauptsächlich über die Synthese von 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanon-(3) (V), 1-Phenyl-3.4-aceperinaphthan (XVIII b), 8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren (XXIII), 8.9-Trimethylen-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-1.2-benzanthracen (XXX) und 7-Oxo-naphtho-[1′.2′:4.5]-perinaphthan (XXXIII a) berichtet. V und XVIII b haben eine Ringanordnung wie der Teilbezirk A, C, E, F bzw. A, C, D, E, F des Steranthrens (1a bzw. 2a), die anderen 3 Verbindungen eine dem Bereich A, B, C, E, F entsprechende. Die Angliederung des Ringes D an XXX und XXXIII a ist nicht gelungen.

Neben dem *ang.*-Steranthren[3] (1a), das im Pinselungs- und Injektionstest an der Maus genau so wirksam ist wie 20-Methyl-cholanthren und 3.4-Benzpyren[4], sowie dem F-Nor-steranthren (3a), das an männlichen und weiblichen Mäusen nach 70 bis 100 Tagen Sarkome und Brustdrüsenepitheliome erzeugt[6], gilt das Interesse den

---

1) XIII. Mitteilung: E. Buchta und H. Krätzer, Chem. Ber. **96**, 2093 (1963).

2) Teil der Dissertation H. Maar, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963.

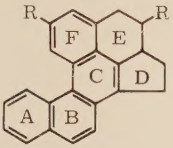
3) H. Dannenberg und D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **593**, 232 (1955).

4) H. Dannenberg und S. Läufer, Chem. Ber. **89**, 2242 (1956), und zwar S. 2243, Fußnote 3).

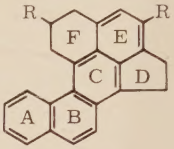
5) E. Buchta und D. Kiessling, Naturwissenschaften **48**, 302 (1961); **49**, 280 (1962); Teil der Dissertation D. Kiessling, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962.

6) A. Lacassagne, E. Buchta, F. Zajdela, N. P. Buu-Hoi und D. Kiessling, Nature [London], **183**, 4902 (1963).

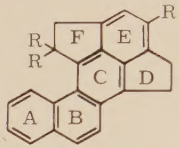
noch nicht bekannten Kohlenwasserstoffen *lin.*-Steranthren (2a)[7], 3.6-Dimethyl-steranthren[8] (1b bzw. 2b) und 3.6.6-Trimethyl-F-nor-steranthren[5] (3b).



1a: R = H
b: R = CH_3



2a: R = H
b: R = CH_3



3a: R = H
b: R = CH_3

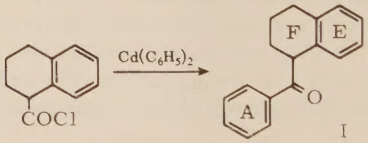
Seit einiger Zeit beschäftigt sich unser Arbeitskreis[9] mit Versuchen zu ihrer Darstellung. In diesen Rahmen gehört auch die vorliegende Arbeit.

1-BENZOYL-1.2.3.4-TETRAHYDRO-NAPHTHALIN

Für die Synthese des *lin.*-Steranthrens (2a) schien uns das 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I), das die Ringe A, E, F des Kohlenwasserstoffs enthält, geeignet.

I wurde von BEYER und SCHULTE[10] als gelbliches, öliges Nebenprodukt der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton mit Benzol erhalten. Versuche, krist. I aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1)-chlorid[11] und Benzol mit wasserfreiem $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ darzustellen, schlugen fehl; es wurden nur Harze erhalten.

Erfolg hatten wir bei der Umsetzung des obigen Säurechlorids mit einer benzolischen Lösung von Diphenyl-cadmium[12]. Das Keton I kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 97°. Es bildet ein Oxim vom Schmp. 133.5—134.5°, aber kein



I

2.4-Dinitro-phenylhydrazon, was wohl auf sterische Hinderung zurückzuführen sein dürfte. Wegen dieser Reaktionsträgheit gaben wir unsere Absicht auf, die Carbonylgruppe mit Zink und Bromessigsäureäthylester nach REFORMATZKY umzusetzen.

---

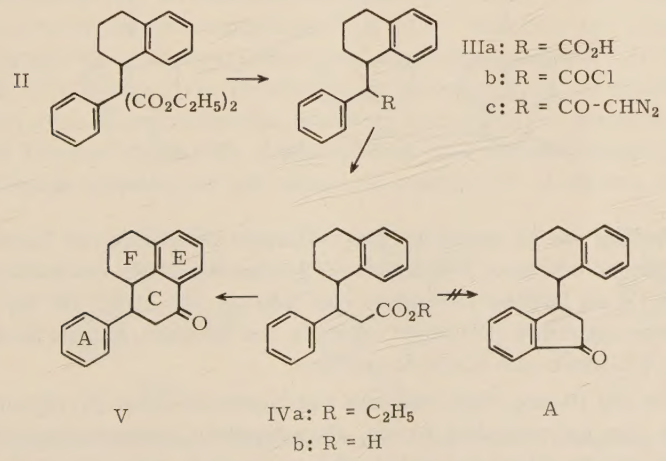
7) H. DANNENBERG, Z. Naturforsch. **9b**, 16 (1954),
8) W. BERGMANN, Z. Krebsforsch. **48**, 546 (1939); H. DANNENBERG, Liebigs Ann. Chem. **568**, 100 (1950).
9) Diplomarbeiten H. MAAR bzw. A. SCHINDLER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1960 bzw. 1962; Disserationen W. LOY bzw. O. NEUNER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961 bzw. 1963; E. BUCHTA und O. NEUNER, Naturwissenschaften **50**, 353 (1963).
10) H. BEYER und H. SCHULTE, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 98 (1941).
11) S. T. SERGIEVSKAYA und N. P. VOLYNSKII, [J. allg. Chem.] **22**, 385 (1952) [C. A. **46**, 10142 (1952)].
12) J. CASON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2078 (1946).

1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanon-(3)

Als Ausgangsmaterial diente Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-malonsäurediäthylester (II), der durch Kondensation von Kalium-phenylmalonsäurediäthylester mit 1-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin[13] in 57-proz. Ausbeute entsteht. II wurde mit methanol. Kalilauge verseift. Beim Eintropfen der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes in verd. Salzsäure tritt bereits Decarboxylierung zur Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure (IIIa) ein. Durch Arndt-Eistert-Reaktion entsteht daraus β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure (IVb). Dazu wurde über das feste Säurechlorid IIIb und das ebenfalls feste, blaßgelbe Diazoketon IIIc der Äthylester IVa dargestellt, der zur Säure IVb verseift wurde. Der Weg IIIc → IVa → IVb lieferte IVb in besserer Ausbeute, als dies bei der direkten Umsetzung von IIIc zu IVb der Fall war.

Versuche, aus IVa durch Kondensation mit Oxalester und anschließenden Ringschluß des gebildeten Glyoxylesters mit konz. Schwefelsäure zum 1-Phenyl-1.9a-dihydro-perinaphthan-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid zu kommen, schlugen fehl. Als einziges definiertes Produkt isolierten wir in Spuren das Keton V, das offensichtlich aus dem bei der Oxalester-Kondensation nicht umgesetzten Ester IVa bzw. der Säure IVb entstand.

Wir führten die Säure IVb mit wasserfreier Flußsäure in *1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanon-(3)* (V) über, das wir als Schlüsselsubstanz zur Darstellung des *lin.*-Steranthrens (2a) betrachteten.



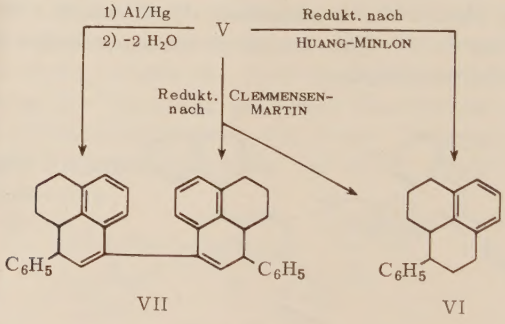
V IVa: R = C_2H_5 A
b: R = H

[13] Dargestellt durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 1.2-Dihydro-naphthalin, das wir durch Erhitzen einer benzol. Lösung von α-Tetralol mit *p*-Toluolsulfonsäure (Wasserabscheider) nach M. Protiva und Mitarbeitern, Chem. Listy **47**, 584 (1953) [C. A. **49**, 199 (1955)], erhielten.

Konstitutionsbeweis für V

Die Cyclisierung der Säure IVb könnte auch zum Keton A führen; dann muß aber der durch Reduktion nach CLEMMENSEN-MARTIN oder HUANG-MINLON gebildete Kohlenwasserstoff identisch sein mit 1-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-indan (IX). Führt der Ringschluß der Säure IVb zum Keton V, so ist der durch Reduktion erhaltene Kohlenwasserstoff nicht IX, sondern 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan (VI). Zum Entscheid haben wir sowohl IX als auch VI dargestellt.

Die CLEMMENSEN-MARTIN-Reduktion von V lieferte *VI* in 55-proz. Ausbeute als farblose Kristalle vom Schmp. 69°. Der Destillationsrückstand ergab [1.1′-Diphenyl-1.1′.9a.9a′-tetrahydro]-biperinaphthyl-(3.3′) (VII) als farblose Kristalle vom Schmp. 249—250°. Es dürfte aus dem primär gebildeten Pinakon von V durch Abspaltung von 2 Moll. Wasser unter dem Einfluß der Salzsäure oder bei der Destillation von VI entstanden sein. Solche dimolekularen Verbindungen als Nebenprodukte der CLEMMENSEN-Reduktion sind beschrieben[14]. Zur Sicherstellung seiner Konstitution wurde VII aus V durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und Erhitzen des nicht isolierten Pinakons mit Eisessig/Acetanhydrid (1:1) dargestellt. — In besserer Ausbeute und ohne das Nebenprodukt VII erhielten wir VI aus V nach HUANG-MINLON.

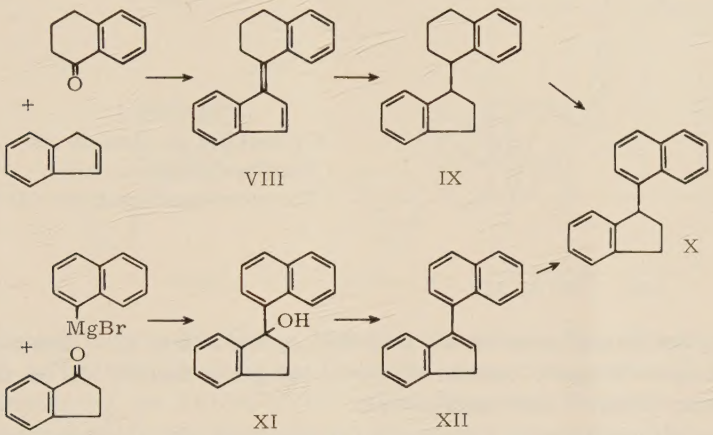


Zur *Darstellung von IX* wurde das aus α-Tetralon und Inden mit Natriumäthylat in absol. Äthanol erhaltene 3-[Tetryliden-(1)]-inden-(1) (VIII) katalytisch hydriert. Man erhielt IX als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 133—135°. Da der aus V erhaltene Kohlenwasserstoff (VI) bei 69° schmolz, war bewiesen, daß die Säure IVb mit wasserfreier Flußsäure zum Keton V cyclisiert.

IX ließ sich mit 10-proz. Pd/Kohle zum 1-[α-Naphthyl]-indan (X; Schmp. 75—76°) dehydrieren, das auch erhalten wurde, als α-Naphthyl-magnesiumbromid mit Indanon-(1) in 1-[α-Naphthyl]-indanol-(1) (XI) verwandelt, dieses durch Erhitzen mit $KHSO_4$ zum 1-[α-Naphthyl]-inden-(1) (XII; Schmp. 76—77°) dehydratisiert und

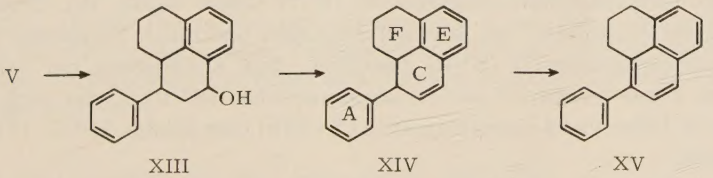
[14] Vergleiche z. B. H. L. BRADLOW und C. A. VAN DER WERF, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1254 (1947).

letzteres in Essigester hydriert wurde. Daß es sich nicht, wie der Schmelzpunkt vermuten lassen könnte, um das Ausgangsprodukt handelt, ergab sich aus der H_2-Aufnahme bei der Hydrierung, aus der fehlenden Brom-Addition, durch die Analyse und dem bei 56° liegenden Misch-Schmp. von X und XII.



1-PHENYL-PERINAPHTHAN

Zur Darstellung von 1-Phenyl-perinaphthan (XV) wurde V mit $LiAlH_4$ zum 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanol-(3) (XIII) reduziert, das durch Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 140—150° zum 1-Phenyl-1.9a-dihydro-perinaphthan (XIV) dehydratisiert wurde. XIV fällt nach der Destillation als farbloses Öl an, das erst beim Impfen mit der um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung VI kristallisiert. Wurde XIV durch Erhitzen mit der für die Einführung einer weiteren Doppelbindung berechneten Menge Schwefel auf 210° erhitzt, so entstand *XV* in 86-proz. Ausbeute.



Daß tatsächlich der Ring C dehydriert wurde und keine Wanderung der Doppelbindungen in den Ring F erfolgt war (1-Benzyl-naphthalin-Typus), ließ sich durch Vergleich des UV-Spektrums von XV mit dem von 1-Phenyl-3.4-aceperinaphthan (XVIIIb) zeigen (Abb. 1), die beide vom Typ des β-Phenyl-naphthalins[15] sind. Die

[15] L. F. FIESER und E. B. HERSHBERG, J. Amer. chem. Soc. **60**, 940 (1938).

Maxima sind beim stärker alkylsubstituierten XVIIIb nach längeren Wellen verschoben. Das UV-Spektrum von XV liefert zugleich einen weiteren Beweis für die

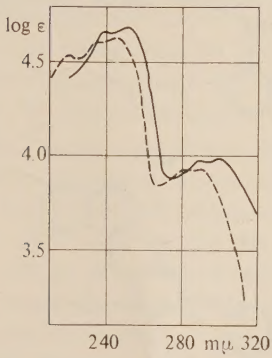


Abbildung 1
UV-Spektren (in Äthanol) von
– – – 1-Phenyl-perinaphthan (XV)
——— 1-Phenyl-3.4-aceperinaphthan (XVIIIb)

Richtung des Ringschlusses bei der Überführung von IVb in V. — Durch die Aromatisierung des Ringes C entsteht ein durchkonjugiertes System, was bei der Dehydrierung des Ringes F nicht der Fall wäre.

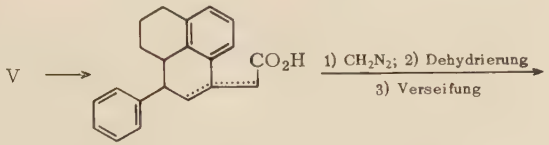
Auch bei der Dehydrierung von 1.2.3.9a-Tetrahydro-perinaphthan-carbonsäure-(1)-methylester mit Pd/Kohle wird derjenige Ring aromatisiert, der die Carbomethoxygruppe in Konjugation mit dem neu gebildeten aromatischen Ring trägt[16]. Ein weiterer, unserem Beispiel sehr ähnlicher Fall ist die Dehydrierung von 4-Phenyl-6.6a-dihydro-6.7-aceperinaphthan, bei der unter Ausbildung des α-Phenyl-naphthalin-Systems 4-Phenyl-6.7-aceperinaphthan entsteht[17].

1-PHENYL-3.4-ACEPERINAPHTHAN

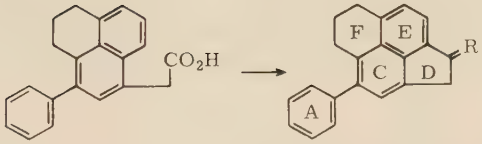
Wurde V nach REFORMATZKY mit Bromessigsäureäthylester und Zink umgesetzt, der rohe β-Hydroxyester mit P_2O_5 dehydratisiert und anschließend verseift, so erhielt man 1-Phenyl-1.9a-dihydro-perinaphthan-essigsäure-(3) und/oder 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthyliden-essigsäure-(3) (XVI). Diese wurde mit Diazomethan verestert, der Methylester mit Schwefel dehydriert und durch Verseifung 1-Phenyl-perinaphthan-essigsäure-(3) (XVII) gewonnen. Ihre Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure ergab 1-Phenyl-2′-oxo-3.4-aceperinaphthan (XVIIIa), das nach HUANG-MINLON zu 1-Phenyl-3.4-aceperinaphthan (XVIIIb) vom Schmp. 150.5—151.5° reduziert wurde.

4-Phenyl-6.7-aceperinaphthan[17] und das isomere XVIIIb stellen ein weiteres Paar[7,18–20] isomerer Kohlenwasserstoffe dar, die sich nur durch die Anordnung

16) K. ALDER und O. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **576**, 182 (1952).
17) H. DANNENBERG, Liebigs Ann. Chem. **585**, 15 (1954).
18) H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **593**, 219 (1955).
19) H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 1 (1954).
20) E. CLAR und W. WILLICKS, Liebigs Ann. Chem. **601**, 193 (1956).



XVI



XVII XVIIIa: R = O; b: R = H_2

der aromatischen Ringe unterscheiden. Daß trotz des geringen Schmelzpunktsunterschieds von 3.5° XVIIIb nicht mit dem Isomeren identisch ist, ergibt sich daraus, daß die Überführung von XVII in XVIIIa mittels wasserfreier Flußsäure gerade an der Stelle einen aromatischen Ring erfordert, an der sich beim 4-Phenyl-6.7-aceperinaphthan ein hydroaromatischer befindet. Weiterhin kommt für unseren Kohlenwasserstoff XVIIIb eine Struktur mit der Anordnung der aromatischen Ringe, wie sie im 1-Benzyl-naphthalin[21] vorliegt, nicht in Frage, was sich durch Vergleich der UV-Spektren (Abb. 1, S. 134) eindeutig ergibt.

Um die Beständigkeit des *peri*-Ringes bei Dehydrierungen von partiell hydrierten Perinaphthan-Derivaten zu untersuchen, wurde Perinaphthan[22] den bei Dehydrierungen angewandten Bedingungen unterworfen: Nach 1.5stdg. Erhitzen mit 10-proz. Pd/Kohle auf 320° wurde durch Destillation nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei 1stdg. Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von Perinaphthan mit Schwefel auf 205—230° trat zwar H_2S-Entwicklung ein, aber das einzige isolierbare Produkt war wieder Ausgangsmaterial (ca. 30% der eingesetzten Menge). Das zu erwartende Perinaphthen ist eine sehr unbeständige Verbindung, die nur unter besonders milden Bedingungen erhältlich ist[23]. Auf die Beständigkeit des *peri*-Ringes bei Dehydrierungen weisen auch Versuche an partiell hydrierten Perinaphthan-Derivaten hin[16,24,25].

---

21) E. Clar und F. Furnari, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1420 (1932).

22) L. F. Fieser und E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1658 (1938).

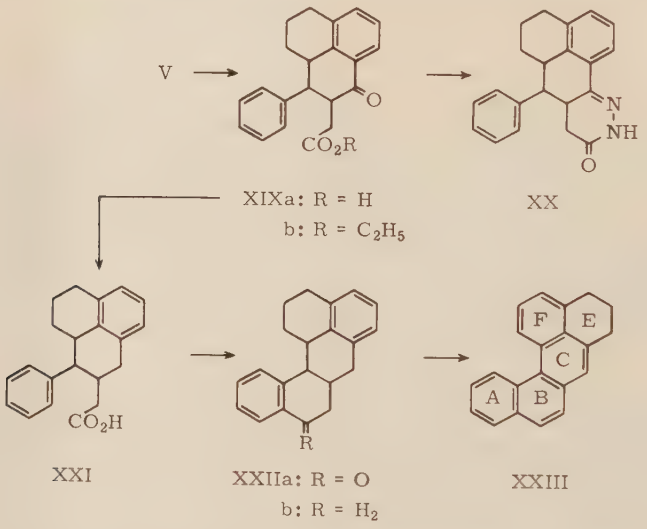
23) V. Boekelheide und C. E. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1245 (1950).

24) G. Büchi, W. S. Saar und A. Eschenmoser, Experientia [Basel] **12**, 136 (1956); K. Alder und R. Schmitz-Josten, Liebigs Ann. Chem. **595**, 1 (1955), und zwar S. 9.

25) In der Dissertation W. Loy, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961, wird u. a. die Dehydrierung des 1.9a-Dihydro-perinaphthan-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrids zum Perinaphthan-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid beschrieben.

8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren

Für die beabsichtigte Synthese des Steranthrens war es erforderlich, an C-2 des Ketons V den Essigsäure-Rest einzuführen. Dazu ersetzten wir mit Natriumamid ein H-Atom in V durch Na und kondensierten mit Bromessigsäureäthylester. Durch Verseifung des Reaktionsproduktes erhielten wir in geringer Ausbeute 1-Phenyl-3-oxo-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan-essigsäure-(2) (XIXa), aus der der Äthylester XIXb dargestellt wurde. Alle Versuche, durch eine Reformatzky-Reaktion oder durch Kondensation mit Cyanessigester an C-3 einen Essigsäure-Rest anzugliedern und von da aus durch doppelte Cyclisierung zum Steranthren-Ringsystem zu gelangen, scheiterten aber an der sterischen Behinderung der Carbonylgruppe durch den *o*-ständigen



$CH_2CO_2C_2H_5$-Rest. Damit in Einklang steht, daß sich die CO-Gruppe weder in XIXa noch in XIXb mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin nachweisen läßt. Ihr Vorhandensein ergibt sich jedoch aus der Umsetzung von XIXb mit 85-proz. Hydrazinhydrat in Äthanol zum 10-Phenyl-8.9-trimethylen-2-oxo-1.2.3.9.10.10a-hexahydro-3.4-diaza-phenanthren (XX).

XIXa führten wir nach Clemmensen-Martin in 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan-essigsäure-(2) (XXI) über, die mit wasserfreier Flußsäure 8.9-Trimethylen-3-oxo-3.4.4a.9.9a.10-hexahydro-1.2-benzanthracen (XXIIa) bildet. Durch Huang-Minlon-Reduktion erhielten wir daraus den Kohlenwasserstoff XXIIb, der mit 30-proz. Pd/Kohle zum 8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren (XXIII) dehydriert wurde. Außer der Dehydrierung war also eine Umlagerung des aromatischen Systems

eingetreten. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von DANNENBERG [3,7,26], wonach in kondensierten Verbindungen, die das Perinaphthan-System enthalten, stets diejenige Struktur angestrebt wird, die die aromatischen Ringe in angularer Anordnung enthält.

Daß die Dehydrierung von XXIIb tatsächlich zum 8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren (XXIII) geführt hat, ergibt sich durch Vergleich des Schmelzpunkts und des UV-Absorptionsspektrums (Abb. 2), das eindeutig vom 3.4-Benzphenanthren-Typ ist, mit den Daten der authentischen Verbindung [20,27]. Schließlich zeigt auch die Mischprobe mit dem von uns auf eindeutige Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff XXIII (S. 139) keine Depression.

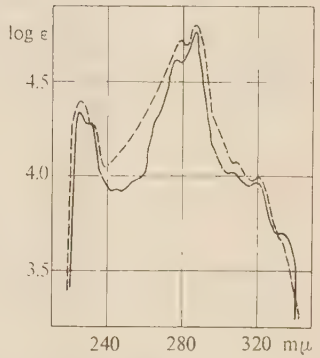


Abbildung 2

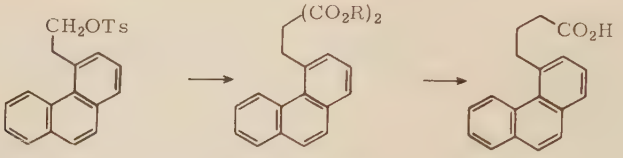
UV-Spektren (in Äthanol) von
——— 8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren (XXIII)
— — — 1.2-Cyclopenteno-5.6-benzphenanthren (XXXIIb)

8.9-TRIMETHYLEN-5-OXO-5.6.7.8-TETRAHYDRO-1.2-BENZANTHRACEN

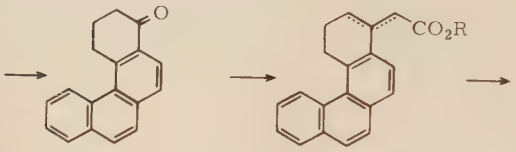
Für die weiteren Versuche zum Aufbau des Steranthrens wählten wir als Schlüsselsubstanz 1′-Oxo-1′.2′.3′.4′-tetrahydro-3.4-benzphenanthren (XXVII), dessen Darstellung aus γ-[Phenanthryl-(4)]-buttersäure (XXVI) beschrieben ist [28]. Wir erhielten XXVI auf einem modifizierten Weg, indem wir β-[Phenanthryl-(4)]-äthanol [29] mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin zum β-[Phenanthryl-(4)]-hydroxyäthyltosylat (XXIV) umsetzten, aus dem durch Kondensation mit Natrium-malonsäurediäthylester der β-[Phenanthryl-(4)]-äthylmalonsäurediäthylester (XXVa) entstand, der über die Dicarbonsäure XXVb die Säure XXVI lieferte. XXVII wurde mit Zink und Bromessigsäureäthylester umgesetzt, aus dem rohen β-Hydroxyester durch Erhitzen i. Vak. Wasser abgespalten und danach zur 3′.4′-Dihydro-3.4-benzphenanthren-essigsäure-(1′) und/oder 1′.2′.3′.4′-Tetrahydro-3.4-benzphenanthryliden-essigsäure-(1′) (XXVIIIa) verseift. Die katalytische Hydrierung ergab 1′.2′.3′.4′-Tetrahydro-3.4-benzphenanthren-essigsäure-(1′) (XXIXa).

---

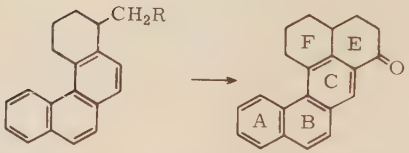
26) H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 23 (1954).
27) L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 478 (1936).
28) W. E. BACHMANN und R. O. EDGERTON, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2970 (1940).
29) H. BENDAS und C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2474 (1956).



XXIV XXVa: R = C_2H_5
b: R = H
XXVI



XXVII XXVIIIa: R = H
b: R = CH_3



XXIXa: R = CO_2H
b: R = $CO\text{-}CHN_2$
c: R = $CH_2\text{-}CO_2H$
XXX

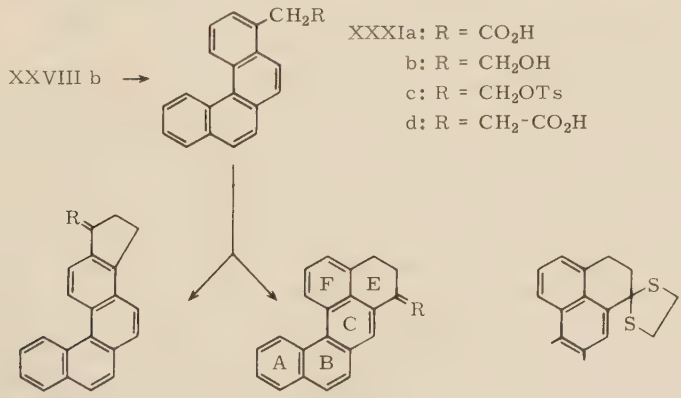
Die Kettenverlängerung von XXIXa nach ARNDT-EISTERT zur β-[1′.2′.3′.4′-Tetrahydro-3.4-benzphenanthren]-propionsäure-(1′) (XXIXc) konnte — gleichgültig, ob wir das als Zwischenprodukt isolierte, feste Diazoketon XXIXb in Methanol, Äthanol oder Propanol mit Silberoxyd behandelten — nur mit mäßiger Ausbeute durchgeführt werden. Die Cyclisierung von XXIXc zum 8.9-Trimethylen-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-1.2-benzanthracen (XXX) gelang - in besserer Ausbeute als mit wasserfreier Flußsäure — über das mit Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid mittels $SnCl_4$.

Mehrere Versuche, in das Keton XXX den zur Angliederung des Ringes D benötigten Essigsäure-Rest über eine REFORMATZKY-Reaktion einzuführen, schlugen fehl.

7-OXO-NAPHTHO-[1′.2′:4.5]-PERINAPHTHAN

Wegen der geringen Ausbeute an XXIXc bei der ARNDT-EISTERT-Reaktion von XXIXa und wegen des Scheiterns der Einführung des CH_2CO_2R-Restes am C-5 des Ketons XXX hofften wir, über das 7-Oxo-naphtho-[1′.2′:4.5]-perinaphthan (XXXIIIa) zum Ziele zu kommen. Aber auch hier hatten weder die REFORMATZKY-Reaktion noch die Kondensation mit Cyanessigester oder Malodinitril Erfolg.

Ausgangsmaterial für die Darstellung von XXXIIIa ist die Säure XXVIIIa. Der mit methanol. Salzsäure gewonnene Methylester (XXVIIIb) wird mit Schwefel dehydriert und dann zur 3.4-Benzphenanthren-essigsäure-(1′) (XXXIa) verseift. Da die Kettenverlängerung mit sehr schlechten Ausbeuten verläuft, reduzierten wir XXXIa mit $LiAlH_4$ zum β-[3.4-Benzphenanthryl-(1′)]-äthanol (XXXIb) und veresterten mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin zum Tosylat XXXIc. Dieses wurde in äthanol. Lösung mit KCN umgesetzt und das rohe Nitril mit Natronlauge zur β-[3.4-Benzphenanthren]-propionsäure-(1′) (XXXId) verseift. Der Ringschluß von XXXId mit wasserfreier Flußsäure lieferte als Hauptprodukt *7-Oxo-naphtho-[1′.2′:4.5]-perinaphthan* (XXXIIIa) neben wenig 3′-Oxo-1.2.cyclopenteno-5.6-benzphenanthren (XXXIIa). Die Trennung konnte an basischem Al_2O_3 durchgeführt werden. Wie in anderen Fällen[30], so ist auch hier die Bildung des Sechsrings gegenüber der des Fünfrings bevorzugt. Der Konstitutionsbeweis für XXXIIIa wurde durch seine Umwandlung über das Thioäthylenketal XXXIIIb in *8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren* (XXIII) erbracht, das identisch war mit dem S. 137 dargestellten Kohlenwasserstoff.



XXXIIa wurde nach HUANG-MINLON zum 1.2-Cyclopenteno-5.6-benzphenanthren (XXXIIb) reduziert, dessen UV-Absorptionsspektrum weitgehend dem von XXIII gleicht (Abb. 2).

Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T HOFF-STIFTUNG schulden wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren aufrichtigen Dank.

30) J. v. BRAUN und G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. **468**, 258 (1929); L. F. FIESER und M. D. GATES JR., J. Amer. chem. Soc. **62**, 2335 (1940); W. E. BACHMANN und M. C. KLOETZEL, ebenda **59**, 2207 (1937).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I). — In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) wird aus 2.5 g *Mg*-Spänen und 16 g *Brombenzol* in 80 ccm absol. Äther die GRIGNARD-Lösung bereitet. Unter Eiskühlung werden innerhalb von 5 Min. 9.6 g getrocknetes *Cadmiumchlorid* unter Rühren portionsweise zugegeben. Nun wird 20 Min. unter Rühren und Rückfluß gekocht und anschließend der Äther abdestilliert. Danach werden 30 ccm absol. Benzol zugesetzt und davon etwa 15 ccm wieder abdestilliert. Nach weiterer Zugabe von absol. Benzol (60 ccm) wird 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Zu der auf 5° gekühlten Lösung von Diphenylcadmium läßt man 14 g *1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1)-chlorid* in 20 ccm absol. Benzol tropfen; dann wird 3 Stdn. bei 25—35° gerührt. Das Gemisch wird auf 100 g Eis gegeben und mit 20-proz. Schwefelsäure versetzt, bis sich zwei klare Schichten bilden. Die wäßr. Phase wird mit Benzol ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Lösungen werden mit 5-proz. Na_2CO_3-Lösung behandelt, um das nicht umgesetzte Säurechlorid bzw. die Säure zu entfernen. Dann wird mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 97° (aus Petroläther); Ausbeute 8.6 g (51%).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) Ber. C 86.40 H 6.83 Gef. C 86.33 H 6.74

Oxim: Eine Lösung von 1 g *I* und 1 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 15 ccm trockenem Pyridin wird 2.5 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird auf ein Gemisch aus 100 g Eis und 25 ccm konz. Schwefelsäure gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird bald kristallin; es wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 133.5—134.5° (aus 80-proz. Methanol).

$C_{17}H_{17}NO$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57 Gef. C 81.24 H 6.81 N 5.58

1.2-Dihydro-naphthalin. — 219 g rohes *Tetralol-(1)* (erhalten durch $LiAlH_4$-Reduktion von 220 g α-Tetralon) werden in 750 ccm trockenem Benzol mit 1 g *p-Toluolsulfonsäure* 2—3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (2-*l*-Rundkolben mit Wasserabscheider), bis die ber. Menge Wasser (27 ccm) abgeschieden ist. Nach weiteren 30 Min. wird abgekühlt und durch Schütteln mit $NaHCO_3$-Lösung die *p*-Toluolsulfonsäure aus der organischen Phase entfernt; dann wird mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Das Benzol wird bei schwachem Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 85—88° (Ölbad 112°); Ausbeute 171 g (87%).

$C_{10}H_{10}$ (130.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.89 H 7.95

Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-malonsäurediäthylester (II). — In einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer und Rückflußkühler) werden 23.5 g granuliertes *Kalium* mit 700 ccm absol. Toluol unter Rühren auf 40—50° erwärmt. Dazu läßt man 145 g *Phenylmalonsäurediäthylester* langsam tropfen, wobei sich das Kaliumsalz des Malonesters in fester Form abscheidet. Um die Salzbildung zu vollenden, wird noch 1 Stde. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nun läßt man auf 80° abkühlen, tropft 100 g *1-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* in 150 ccm absol. Toluol rasch zu, kocht weitere 40 Stdn. unter Rückfluß, wobei in den ersten 15—20 Stdn. noch kräftig gerührt wird, bis sich der größte Teil des Kaliumsalzes des Phenyl-

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

malonesters gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt, kräftig durchgeschüttelt, die Toluolphase mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Im Wasserstrahlvakuum werden das Toluol, nicht umgesetztes 1-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin und das in einer Nebenreaktion durch HCl-Abspaltung gebildete 1.2-Dihydro-naphthalin sowie überschüssiger Phenylmalonester abdestilliert. Farbloses, zähes Öl vom $Sdp._{0.06}$ 169—173° (Ölbad 205°); Ausbeute 126 g (57%).

$C_{23}H_{26}O_4$ (366.4) Ber. C 75.38 H 7.15 Gef. C 75.80 H 7.09

Je nach dem Reinheitsgrad kristallisiert die Substanz rasch oder erst nach Tagen. Farblose Kristalle vom Schmp. 63—64° (aus Petroläther); Gef. C 75.44 H 7.11

Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure (IIIa). — In einem 1-*l*-Rundkolben werden 160 g *II* mit 100 g *KOH* in 700 ccm Methanol durch 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß verseift. Dann wird das Methanol/Äthanol-Gemisch abdestilliert (zuletzt i. Vak.). Der Rückstand wird in 1 *l* Wasser aufgenommen, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird verworfen, die alkalische Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad von gelöstem Äther befreit und nach dem Abkühlen zu 2 *l* verd. Salzsäure unter kräftigem Rühren getropft, wobei unter Decarboxylierung der intermediär gebildeten Malonsäure die Säure IIIa ausfällt. Nach dem Trocknen bei 80—90° werden 113 g Rohprodukt erhalten. Man kristallisiert aus Ligroin um; Ausbeute 95 g (82%) vom Schmelzbereich 143—154°. Zur Analyse wird eine Probe mehrmals aus Benzol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 160—161°.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.18 H 6.87

Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-acetylchlorid (III b). — In einem 500-ccm-Schliffkolben werden 66.5 g *III a* (einmal aus Ligroin umkristallisiert) mit 150 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* versetzt. Durch Zugabe von 2 Tropfen *Pyridin* wird die Reaktion in Gang gebracht. Man setzt einen Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr auf und kocht nachdem sich alle Säure gelöst hat — 1 Stde. unter Rückfluß. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert (zuletzt i. Vak.). Beim Anreiben des Rückstandes mit 40 ccm Petroläther erhält man Kristalle; Ausbeute 52 g (73%) vom Schmp. 102—103°. Zur Analyse wird eine Probe aus Petroläther umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 105—106°.

$C_{18}H_{17}ClO$ (284.8) Ber. C 75.91 H 6.01 Cl 12.45 Gef. C 76.04 H 5.78 Cl 12.99

Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-acetyldiazomethan (III c). — In einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, $CaCl_2$-Rohr und Tropftrichter) läßt man zu 1.2 *l* über KOH getrockneter, äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 103 g Nitrosomethylharnstoff bereitet) unter Kühlung mit Eis und Rühren 54 g *III b* in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen. Bald scheidet sich ein Teil des gebildeten Diazoketons in gelben Kristallen ab. Nach 12stdg. Stehenlassen werden die Lösungsmittel bei 30—40° i. Vak. entfernt, wodurch das restliche Diazoketon ausfällt. Eine aus Methanol umkristallisierte Probe bildet schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 132—133° (Zers.). Je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit ändert sich der Zersetzungspunkt etwas.

$C_{19}H_{18}N_2O$ (290.3) Ber. C 78.59 H 6.25 N 9.65 Gef. C 78.93 H 6.29 N 9.74

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäureäthylester (IVa). — Das rohe Diazoketon *III c* wird in dem Kolben, in dem es wie voranstehend dargestellt wurde, mit 500 ccm absol. Äthanol auf 65—70° erwärmt und innerhalb von 3 Stdn. mit einer Aufschlämmung

von 7 g trockenem *Silberoxyd* in 100 ccm absol. Äthanol versetzt, wobei man nach jeder Zugabe das Abflauen der N_2-Entwicklung abwartet. Dann wird 1—1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, mit Tierkohle aufgekocht, heiß filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der braune, ölige Rückstand wird destilliert. Farbloses Öl vom $Sdp._{0.03}$ 158°; Ausbeute 52 g (89%, bez. auf 54 g IIIb).

$C_{21}H_{24}O_2$ (308.4) Ber. C 81.78 H 7.84 Gef. C 81.33 H 7.51

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure (IVb). — In einem 500-ccm-Rundkolben werden 38 g *IVa* mit 14 g *KOH* in 200 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Methanol abdestilliert (zuletzt i. Vak.) und der trockene Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wird filtriert, mit Äther, den man verwirft, ausgeschüttelt und auf dem Wasserbad von gelöstem Äther befreit. Dann kühlt man ab und läßt unter Rühren in 1 *l* verd. Schwefelsäure tropfen. Die ausgeschiedene, blaßgelbe Säure wird in Benzol gelöst, das beim Abdestillieren alles Wasser mitnimmt. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit 50 ccm Petroläther; Ausbeute 30.5 g (87%) vom Schmp. 97—98°. Für die Weiterverarbeitung ist die Säure genügend rein. Zur Analyse wird eine Probe aus Petroläther umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 99°.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.51 H 7.29

1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanon-(3) (V). — 29 g *IVb* werden in einer 500-ccm-*Polyäthylenflasche* mit 350 ccm wasserfreier *Flußsäure* versetzt, wobei sich eine rote Lösung bildet. Man läßt 2 Tage bei 20° stehen und entfernt die Flußsäure, indem man durch ein über der Flüssigkeitsoberfläche befindliches Polyäthylenrohr Luft bläst, zuletzt bei 35—40°. Der Rückstand wird vorsichtig mit konz. K_2CO_3-Lösung alkalisch gemacht. Nun wird in Benzol aufgenommen, intensiv mit konz. K_2CO_3-Lösung geschüttelt, mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt ein öliger Rückstand, der beim Anreiben mit Ligroin kristallisiert. Aus Ligroin (siedendes Wasserbad) erhält man 23 g (85%) V; nach dreimaligem Umkristallisieren schmelzen die farblosen Kristalle bei 99—100°.

$C_{19}H_{18}O$ (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.26 H 6.91

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung von *V* mit einer schwefelsauren methanol. *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung fällt die Substanz aus. Rote Kristalle vom Schmp. 240—241° (aus Pyridin/Äthanol = 2:1).

$C_{25}H_{22}N_4O_4$ (442.5) Ber. C 67.86 H 5.01 N 12.66 Gef. C 67.83 H 4.93 N 12.64

1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan (VI). — a) *Aus V nach Clemmensen-Martin:* In einem 100-ccm-Schliffkolben werden 12 g *Zinkamalgam*, 7.5 ccm Wasser, 17.5 ccm konz. *Salzsäure*, 15 ccm Toluol und 5 g *V* unter Rückfluß gekocht (2 Tage); in Abständen von 6—8 Stdn. werden 6mal 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser und Benzol. Die wäßr. Phase wird mit Benzol ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Lösungen werden mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man 2.6 g (55%) fast farbloses Öl vom $Sdp._{0.04}$ 143—145° (Ölbad 183—210°, ansteigend) das beim Erkalten kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 69° (aus Methanol).

$C_{19}H_{20}$ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 92.00 H 8.04

Der *Destillationsrückstand* kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Aus Ligroin erhält man 1.1 g (23%) *[1.1'-Diphenyl-1.1'.9a.9a'-tetrahydro]-biperinaphthyl-(3.3')* (VII) vom Schmp. 249—250°.

$C_{38}H_{34}$ (490.6) Ber. C 93.02 H 6.98 Gef. C 93.17 H 6.99

b) *Aus V nach Huang-Minlon:* In einem mit Steigrohr und Thermometer versehenen 100-ccm-Zweihalskolben werden 5 g *V*, 1.7 g *NaOH*, 25 ccm *Diäthylenglykol* und 2.5 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. bei 150—160° (Ölbad) unter Rückfluß gekocht; die Temperatur in der Mischung beträgt dabei 140—145°. Dann wird das Steigrohr entfernt und das durch Hydrazon-Bildung entstandene Wasser zusammen mit überschüssigem Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Temperatur der Lösung auf 195—200° gestiegen ist. Nun wird das Steigrohr wieder aufgesetzt und noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Ölbad 230—240°). Man läßt abkühlen, säuert mit verd. Salzsäure an und schüttelt 2mal mit Benzol aus. Es folgen das Neutralwaschen der benzol. Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser, dann das Trocknen über Na_2SO_4. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt ein dunkles Öl zurück, das beim Reiben kristallisiert. Die Destillation im Säbelkolben liefert 3.6 g (76%) Substanz vom $Sdp._{0.03}$ 138—140°. Eine Probe schmilzt bei 69° (aus Methanol); Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Kohlenwasserstoff ohne Depression.

[1.1'-Diphenyl-1.1'.9a.9a'-tetrahydro]-biperinaphthyl-(3.3') (VII). — In einen 100-ccm-Rundkolben gibt man 40 ccm absol. *Benzol* + 2 ccm absol. *Äthanol*, destilliert etwa 5 ccm des Gemisches ab, fügt 1.4 g dünne *Aluminium*-Schnitzel mit blanker Oberfläche, 0.2 g $HgCl_2$ sowie 5 g *V* hinzu und kocht 2 Tage unter Rückfluß. Die benzol. Lösung wird dekantiert und nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser intensiv geschüttelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abdestilliert und der harzige Rückstand mit 15 ccm Eisessig und 15 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei VII in farblosen Kristallen ausfällt, deren Menge bei Eiskühlung noch zunimmt. Man saugt ab, wäscht nacheinander mit verd. Essigsäure und viel Wasser und trocknet bei 80°. Ausbeute 1.4 g (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 249—250° (aus Ligroin); Mischprobe mit dem bei der CLEMMENSEN-Reduktion von V als Nebenprodukt erhaltenen Kohlenwasserstoff ohne Depression.

$C_{38}H_{34}$ (490.6) Ber. C 93.02 H 6.98 Gef. C 93.00 H 7.02

3-[Tetryliden-(1)]-inden-(1) (VIII). — Zu der in einem 250-ccm-Rundkolben aus 3.2 g *Natrium* und 50 ccm absol. Äthanol bereiteten Äthylat-Lösung werden 20 g *α-Tetralon* und 18 g frisch dest. *Inden* in 40 ccm absol. Äthanol gegeben, wobei sofort Dunkelfärbung eintritt. Dann wird 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen in etwa 200 ccm Wasser gegossen und mit 6*n* HCl angesäuert. Das abgeschiedene, dunkle Öl wird in Benzol gelöst und mit Wasser neutral gewaschen. Man destilliert das Lösungsmittel ab und entfernt die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe durch Wasserdampfdestillation. Der dunkle Rückstand wird in Benzol gelöst, über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Man erhält 6.5 g gelboranges Öl vom Siedebereich 140–161°/0.01 Torr (Ölbad 205—210°), aus dem sich beim Anreiben mit 8 ccm Petroläther gelbe Kristalle abscheiden. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man 2.5 g (7.5%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 77—78°.

$C_{19}H_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.68 H 6.35

1-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-indan (IX). — 2.2 g *VIII* werden in 25 ccm Essigester gelöst und mit 350 mg 10-proz. *Pd/Kohle* in der Schüttelente hydriert. Nach etwa 30 Min.

hört die *Wasserstoff*-Aufnahme (ber. 415 ccm, aufgenommen 485 ccm) auf. Man filtriert, engt die Lösung ein und destilliert. Farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 133—135°; Ausbeute 1.7 g (77%).

$C_{19}H_{20}$ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.94 H 8.17

1-α-Naphthyl-indan (X). — a) *Aus IX durch Dehydrierung:* In einem kleinen Spitzkolben mit Steigrohr werden 0.81 g *IX* mit 100 mg 10-proz. *Pd/Kohle* unter *Stickstoff* im *Salzbad* 70 Min. auf 300—305° erhitzt. Dann wird in Benzol gelöst, filtriert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert. Im Wasserstrahlvakuum wird ein geringer, rasch erstarrender, nach Naphthalin riechender Vorlauf erhalten, was auf teilweise Spaltung von IX hinweist. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol ändert sich der Schmelzbereich von 55—70° nicht. — Im Hochvakuum werden 0.41 g (51%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die beim Impfen mit Kristallen des nach b) erhaltenen Kohlenwasserstoffs durchkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 75—76° (aus Äthanol); Mischprobe mit dem nach b) erhaltenen Produkt ohne Depression.

$C_{19}H_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.55 H 6.57

b) *Aus XII durch Hydrierung:* In einer Schüttelente werden 0.5 g 10-proz. *Pd/Kohle* mit 3.5 g *XII* in 30 ccm frisch dest. *Essigester* bedeckt. Nach dem Verdrängen der Luft durch *Wasserstoff* werden innerhalb von 5 Stdn. 400 ccm H_2 (ber. 360 ccm) aufgenommen. Dann wird der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und die Lösung filtriert. Man entfernt den Essigester und reibt den öligen Rückstand mit Kristallen an, die durch Eindunsten einiger Tropfen der Essigesterlösung erhalten wurden. Farblose Kristalle vom Schmp. 75—76° (aus Äthanol); Ausbeute 3 g (85%).

$C_{19}H_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.22 H 6.77

1-α-Naphthyl-indanol-(1) (XI). — In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit $CaCl_2$-Rohr) wird aus 2.8 g *Mg*-Spänen und 23 g *α-Bromnaphthalin* in 80 ccm absol. Äther die Grignard-Lösung bereitet. Das bei der anschließenden Kühlung mit Eis ausgefallene α-Naphthylmagnesiumbromid wird mit 60 ccm absol. Benzol wieder gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren läßt man 12 g *Indanon-(1)* in 20 ccm absol. Benzol zutropfen, erwärmt 40 Min. unter Rückfluß, kühlt mit Eis und gießt in etwa 300 g Eiswasser. Man versetzt mit 40 ccm 6*n* HCl und schüttelt die wäßr. Phase mit Benzol aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Entfernen der Lösungsmittel zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben. Farblose Kristalle vom Schmp. 141° (aus Benzol/Petroläther = 1:3); Ausbeute 14.9 g (63%).

$C_{19}H_{16}O$ (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19 Gef. C 87.47 H 6.31

1-α-Naphthyl-inden-(1) (XII). — In einem 25-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr werden 6 g *XI* und 4 g $KHSO_4$ 1.5 Stdn. bei 140—150° (Ölbad) gehalten. Es wird abgekühlt und in Wasser + Äther aufgenommen. Die äther. Phase wird mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man destilliert den Äther ab und bringt das zähe Öl durch längeres Reiben zur Kristallisation. Farblose Kristalle vom Schmp. 76—77° (aus Äthanol); Ausbeute 5.1 g (91%).

$C_{19}H_{14}$ (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 93.86 H 6.05

1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthanol-(3) (XIII). — Zu einer Suspension von 1 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 40 ccm absol. Äther (250-ccm-Dreihalskolben, Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) läßt man 5 g *V* in 60 ccm absol. Äther tropfen, wobei schwaches Sieden eintritt. Dann wird 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Unter Eiskühlung gibt man ein Gemisch aus Äther und Methanol (wenige ccm), dann so lange verd. Schwefelsäure tropfenweise zu, bis zwei klare Phasen entstehen. Die wäßr. Phase wird mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand aus 70-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 4.5 g (90%) nach dem Trocknen im Exsikkator über $CaCl_2$; farblose Kristalle vom Schmp. 110—111°.

$C_{19}H_{20}O$ (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.38 H 7.65

1-Phenyl-1.9a-dihydro-perinaphthan (XIV). — 4.6 g *XIII* und 3.5 g $KHSO_4$ werden in einem Spitzkölbchen mit Steigrohr 1.5 Stdn. bei 140—150° (Ölbad) gehalten. Dann wird mit Wasser und Äther kräftig durchgeschüttelt, bis sich alles gelöst hat. Die äther. Phase wird mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, dunkle Öl geht beim $Sdp._{0.05}$ 138–140° als hellgelbes Öl über, das nach dem Impfen mit Kristallen von 1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan (VI) kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 47—48° (aus Methanol).

$C_{19}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.59 H 7.41

1-Phenyl-perinaphthan (XV). — 4.6 g *XIV* werden mit 610 mg *Schwefel* innig gemischt und in einem Spitzkölbchen mit Steigrohr 1 Stde. bei 205—210° (Ölbad) gehalten. Sobald die H_2S-Entwicklung beginnt, tritt Dunkelfärbung ein. Nach 1 Stde. wird noch etwa 10 Min. auf 230° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Blaßgelbes Öl vom $Sdp._{0.05}$ 148°, das beim Anreiben kristallisiert. Ausbeute 3.9 g (86%); farblose Kristalle vom Schmp. 64—65° (aus absol. Äthanol).

$C_{19}H_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.32 H 6.73

1-Phenyl-1.9a-dihydro-perinaphthan-essigsäure-(3) und/oder *1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthyliden-essigsäure-(3)* (XVI). — In einem 100-ccm-Schliffkolben werden 5 g *V*, 10 ccm *Bromessigsäureäthylester*, 15 ccm absol. Benzol, 15 ccm absol. Toluol und 5 g *Zinkspäne* nach Zugabe einiger *Jod*-Kristalle im Ölbad (110°) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann zersetzt man mit verd. Schwefelsäure, gibt noch etwas Benzol dazu, wäscht die organische Phase zuerst mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Der nach dem Abziehen der Solventien als dunkles Öl erhaltene *Hydroxyester* wird in 25 ccm absol. Benzol gelöst und in einem 110-ccm-Zweihalskolben (Rührer und Rückflußkühler) mit 4 g P_2O_5 durch 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß dehydratisiert. Man kühlt ab, gießt in Eiswasser, gibt Benzol zu und wäscht die organische Phase mit $NaHCO_3$-Lösung, anschließend mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Man zieht die Lösungsmittel ab und destilliert. $Sdp._{0.02}$ 185—190°; Ausbeute 4.6 g.

Der gesamte *ungesättigte Ester* wird mit 2 g *KOH* in 30 ccm Methanol durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand in 60 ccm Wasser gelöst und die alkalische Lösung 2mal mit Äther, der verworfen wird, ausgeschüttelt. Man befreit die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad von gelöstem Äther und läßt sie

dann unter Rühren zu 100 ccm verd. Salzsäure tropfen. Die abgeschiedene Säure wird im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 160—162°; Ausbeute 2.7 g (47%, bez. auf V).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 83.05 H 6.53

1-Phenyl-perinaphthan-essigsäure-(3) (XVII). — 70 ccm einer aus 4 g *Nitrosomethylharnstoff* bereiteten äther. *Diazomethan*-Lösung läßt man unter Rühren zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 2.6 g *XVI* in 60 ccm Äther tropfen. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird filtriert, der Äther abgezogen und der rohe Methylester mit 225 mg *Schwefel* in einem 10-ccm-Spitzkölbchen (Steigrohr) durch 1 stdg. Erhitzen auf 205—210° (Ölbad) dehydriert; zum Schluß hält man noch 5 Min. bei 235°. Das bei der Destillation anfallende harzige Produkt vom $Sdp._{0.02}$ 182—185° wird mit 1 g *KOH* in 30 ccm Methanol durch 2 stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Der nach dem Abdestillieren des Methanols erhaltene Rückstand wird in 60 ccm Wasser gelöst, die wäßr. Lösung ausgeäthert und der Äther verworfen. Die wäßr. Phase wird auf dem Wasserbad von gelöstem Äther befreit, abgekühlt und unter Rühren in 60 ccm verd. Salzsäure getropft. Die abgeschiedene Säure wird i. Vak. bei 80° getrocknet und aus Ligroin/Benzol (2:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.6 g (62%, bez. auf XVI) farblose Kristalle vom Schmp. 185—187°.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.60 H 6.16

1-Phenyl-2'-oxo-3.4-aceperinaphthan (XVIII a). — In einer 150-ccm-*Polyäthylenflasche* werden 3 g *XVII* mit 70 ccm wasserfreier *Flußsäure* versetzt. Nach 1 Tag gibt man weitere Flußsäure (25 ccm) dazu und läßt noch 1 Tag stehen. Dann wird die Flußsäure mit einem Gebläse entfernt. Den Rückstand verreibt man mit 30-proz. K_2CO_3-Lösung, nimmt ihn in Benzol auf, wäscht zuerst mit 15-proz. K_2CO_3-Lösung, dann mehrmals mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abziehen des Benzols wird aus Ligroin umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 166—167°; Ausbeute 2.4 g (85%).

$C_{21}H_{16}O$ (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.86 H 5.63

1-Phenyl-3.4-aceperinaphthan (XVIII b). — 1 g *XVIII a*, 0.5 g *NaOH*, 1 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* und 10 ccm *Diäthylenglykol* werden in einem 25-ccm-Spitzkölbchen mit Steigrohr im Ölbad (150°) 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Steigrohr entfernt und gebildetes Wasser sowie überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Innentemperatur auf 195° gestiegen ist. Nun wird das Steigrohr wieder aufgesetzt und im Ölbad (240—250°) 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure angesäuert, 2mal mit Benzol ausgeschüttelt, die benzol. Phase mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die nach dem Abziehen des Benzols zurückbleibenden braunen Kristalle werden in wenig Benzol gelöst, auf eine Säule aus 20 g *saurem* Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) gegeben und mit Benzol eluiert. Man entfernt das Benzol, sublimiert die gelben Kristalle im Ölbad bei 145°/0.02 Torr, wobei 0.82 g (87%) farblose Kristalle erhalten werden; Schmp. 150.5—151.5° (aus Ligroin).

$C_{21}H_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.33 H 6.85

1-Phenyl-3-oxo-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan-essigsäure-(2) (XIX a). — Zu einer Suspension von 10 g $NaNH_2$ in 70 ccm absol. Benzol, die sich in einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Gaseinleitungsrohr, ANSCHÜTZ-Aufsatz mit Rückflußkühler und Tropftrichter)

befindet, läßt man unter Rückfluß, Rühren und Einleiten von trockenem *Stickstoff* 37 g *V* in 90 ccm absol. Benzol tropfen. Nach 15 Stdn. ist die NH_3-Entwicklung fast beendet. Man kühlt ab, läßt 90 ccm *Bromessigsäureäthylester* in 120 ccm absol. Äther zutropfen und kocht 24 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung liefert ein orangefarbenes Öl vom Siedebereich 170—200°/0.01 Torr, das mit 14 g *KOH* in 300 ccm Methanol durch 3stdg. Kochen unter Rückfluß verseift wird. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, wobei 14 g V zurückgewonnen werden. Die alkalische Lösung läßt man in verd. Salzsäure tropfen und nimmt die abgeschiedene Säure in $CHCl_3$ auf. Man kristallisiert unter Zusatz von Tierkohle aus 70-proz. Essigsäure um und erhält nach mehrtägigem Stehenlassen 3.7 g (13%, bez. auf umgesetztes V) XIXa vom Schmp. 225—228°. Nach öfterem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel steigt der Schmp. der blaßgelben Kristalle auf 230—232°.

$C_{21}H_{20}O_3$ (320.4) Ber. C 78.72 H 6.29 Gef. C 79.15 H 6.63

Äthylester XIXb: 4.4 g *XIXa*, 50 ccm absol. *Äthanol* und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man 30 ccm Äthanol ab, versetzt mit Eiswasser, nimmt in Äther auf, wäscht mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 118—119° (aus Ligroin); Ausbeute 3.7 g (78%).

$C_{23}H_{24}O_3$ (348.4) Ber. C 79.28 H 6.94 Gef. C 79.46 H 6.79

10-Phenyl-8.9-trimethylen-2-oxo-1.2.3.9.10.10a-hexahydro-3.4-diaza-phenanthren (XX). — 250 mg *XIXb* in 7 ccm absol. Äthanol + 10 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* werden im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Aus der anfangs klaren Lösung scheiden sich nach etwa 30 Min. farblose Kristalle ab. Nach weiteren 30 Min. läßt man abkühlen und saugt ab. Schmp. 255—257° (aus Propanol); Ausbeute 210 mg (92%).

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.4) Ber. C 79.71 H 6.37 N 8.85 Gef. C 79.76 H 6.35 N 8.97

1-Phenyl-1.2.3.9a-tetrahydro-perinaphthan-essigsäure-(2) (XXI). — 18 g *Zinkamalgam*, 12 ccm Wasser, 26 ccm konz. *Salzsäure*, 15 ccm Toluol und 3.5 g *XIXa* werden in einem 250-ccm-Schliffkolben auf dem Drahtnetz 2 Tage unter Rückfluß gekocht; in Abständen von 6—8 Stdn. werden 6mal 7.5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen setzt man Benzol zu, wäscht die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und zieht die Lösungsmittel ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die farblosen Kristalle bei 172—174°; Ausbeute 2.4 g (71%).

$C_{21}H_{22}O_2$ (306.4) Ber. C 82.32 H 7.24 Gef. C 82.54 H 7.28

8.9-Trimethylen-3-oxo-3.4.4a.9.9a.10-hexahydro-1.2-benzanthracen (XXIIa). — In einer 100-ccm-*Polyäthylenflasche* läßt man 2.35 g *XXI* mit 70 ccm wasserfreier *Flußsäure* 28 Stdn. bei 20° stehen. Die Aufarbeitung geschieht analog XVIIIa. Das Rohprodukt wird im Ölbad bei 180—200°/0.01 Torr sublimiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 157—158° (aus Ligroin); Ausbeute 1.25 g (56%).

$C_{21}H_{20}O$ (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 87.51 H 7.18

8.9-Trimethylen-3.4.4a.9.9a.10-hexahydro-1.2-benzanthracen (XXIIb). — 0.81 g *XXIIa*, 0.68 g *NaOH*, 1.5 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* und 14 ccm *Diäthylenglykol* werden in

einem 25-ccm-Spitzkölbchen 1 Stde. bei 150° (Ölbad) gehalten (Rückfluß); dann wird analog XVIIIb weitergearbeitet. Das Rohprodukt wird im Ölbad bei 160°/0.01 Torr sublimiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 117–118° (aus Propanol); Ausbeute 595 mg (78%).

$C_{21}H_{22}$ (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08 Gef. C 91.94 H 8.14

8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren (XXIII). – a) 200 mg *XXIIb* werden mit 80 mg 30-proz. *Pd/Kohle* innig gemischt und im Reagenzglas mit aufgesetztem *Stickstoff*-Ballon im *Salzbad* 30 Min. bei 325° gehalten. Nach dem Abkühlen spült man sublimierte Substanz mit wenig Aceton herunter und gibt – nach vorsichtigem Abdampfen des Acetons – weitere 20 mg 30-proz. Pd/Kohle zu, worauf nochmals 30 Min. bei 335–340° gehalten wird. Man kocht mehrmals mit Benzol aus, zieht das Lösungsmittel ab und sublimiert den Rückstand im Ölbad bei 170°/0.01 Torr. Das Sublimat wird in wenig Benzol/Petroläther (1:2) gelöst, auf eine Säule aus 8 g *saurem* Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) gebracht und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 139–140° (aus absol. Äthanol) [Lit.[20] 139°, Lit.[27] 138–138.5°]; Ausbeute 60 mg (31%).

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.40 93.63 H 6.22 6.06

b) Eine Suspension von 930 mg *XXXIIIb* (S. 152) in einem Gemisch aus 30 ccm Methanol und 30 ccm Benzol wird mit 8 ccm einer dickflüssigen, methanol. Suspension von *Raney-Nickel* 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wäscht man mit Benzol, versetzt mit Tierkohle und filtriert nach kurzem Aufkochen. Die Lösungsmittel werden abdestilliert; der Rückstand wird bei 170°/0.01 Torr (Ölbad) sublimiert. Das hellgelbe Sublimat wird in 12 ccm Benzol/Petroläther (1:2) gelöst, auf eine Säule aus 18 g *saurem* Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) gegeben und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. Man dampft ein und bringt den öligen Rückstand durch Reiben zur Kristallisation. Ausbeute 310 mg (45%); blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 139.5–140.5° (aus absol. Äthanol); Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Kohlenwasserstoff ohne Depression.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.22 H 6.03

β-[Phenanthryl-(4)]-hydroxyäthyltosylat (XXIV). – Zu einer Lösung von 54 g *β-[Phenanthryl-(4)]-äthanol* in 300 ccm trockenem Pyridin, die sich in einem auf –10 bis –15° gekühlten 1-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) befindet, läßt man 63 g *p-Toluolsulfochlorid* in 150 ccm trocknem Pyridin tropfen. Man läßt 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wobei sich Pyridin-hydrochlorid ausscheidet, und gießt unter Rühren auf ein mit Eis/NaCl gekühltes Gemisch aus 715 ccm konz. Salzsäure und 715 g Eis. Es scheiden sich Kristalle ab, die unter verd. Salzsäure verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet und dann in mehreren Anteilen aus Methanol umkristallisiert werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 72–73°; Ausbeute 73 g (80%).

$C_{23}H_{20}O_3S$ (376.5) Ber. C 73.38 H 5.36 S 8.52 Gef. C 73.65 H 5.58 S 8.30

β-[Phenanthryl-(4)]-äthylmalonsäurediäthylester (XXVa). – In einem 1-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) läßt man zu 7.2 g granuliertem *Natrium* in 100 ccm absol. Xylol unter Rühren 93 g *Malonsäurediäthylester* in 100 ccm absol. Xylol tropfen und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Hierauf läßt man zur siedenden Lösung 73 g *XXIV* in 400 ccm absol. Xylol tropfen und hält noch 1 Tag unter Rückfluß. Es wird abgekühlt und mit 400 ccm Wasser versetzt. Die Aufarbeitung liefert 56 g (80%) XXVa vom

$Sdp._{0.02}$ 218–225°. Zur Analyse wird eine Probe redestilliert; farbloses Öl vom $Sdp._{0.007}$ 181–184°.

$C_{23}H_{24}O_4$ (364.4) Ber. C 75.80 H 6.64 Gef. C 76.14 H 6.66

β-[Phenanthryl-(4)]-äthylmalonsäure (XXVb). — In einem 1-*l*-Rundkolben werden 53 g *XXVa* mit 33 g *KOH* in 600 ccm Methanol durch 3stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Nach dem Abdestillieren des Methanols wird der Rückstand in 400 ccm Wasser gelöst. Die Aufarbeitung liefert 40 g (90%) XXVb (i. Vak. über P_2O_5 getrocknet). Zur Analyse wird eine Probe aus 25-proz. Essigsäure (siedendes Wasserbad) umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 156–157.5° (unter Decarboxylierung).

$C_{19}H_{16}O_4$ (308.5) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 74.36 H 5.46

γ-[Phenanthryl-(4)]-buttersäure (XXVI). — 40 g rohe *Malonsäure XXVb* werden in einem 250-ccm-Rundkolben mit Steigrohr bei 190° (Ölbad) innerhalb von 30 Min. decarboxyliert. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 141–142.5° (Lit.[28] 139.5–141°); Ausbeute 31 g (91%).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 82.08 H 6.00

3'.4'-Dihydro-3.4-benzphenanthren-essigsäure-(1') und/oder *1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-3.4-benzphenanthryliden-essigsäure-(1')* (XXVIIIa). — In einem 1-*l*-Dreihalskolben (Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 30 g *XXVII*, 350 ccm absol. Benzol, 11 ccm *Bromessigsäureäthylester* und 6.7 g *Zinkspäne* mit einigen *Jod*-Kristallen im Heizpilz zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. setzt man der roten Lösung weitere 11 ccm Bromessigsäureäthylester, 6.7 g Zinkspäne und einige Jod-Kristalle zu und wiederholt dies in halbstdg. Abstand noch 3mal. 30 Min. nach der letzten Zugabe kühlt man ab und zersetzt mit verd. Salzsäure. Das nach Aufarbeitung erhaltene Produkt wird 10 Min. i. Vak. auf 200–210° (Ölbad) erhitzt und dann destilliert. Das gelbe Öl vom $Sdp._{0.02}$ 205–215° wird mit 14 g *KOH* in 300 ccm Methanol durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Man arbeitet auf und trocknet die rohe Säure bei 80° i. Vak. über P_2O_5. Ausbeute 26 g (70%); farblose Kristalle vom Schmp. 178–180° (Zers.; aus Toluol).

$C_{20}H_{16}O_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.37 H 5.23

Methylester XXVIIIb: In eine Suspension von 38 g roher *Säure XXVIIIa* in 280 ccm siedendem absol. *Methanol*, die sich in einem 500-ccm-Schliffkolben (Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr und Gaseinleitungsrohr) befindet, leitet man 5 Stdn. lang trockenes HCl-Gas, wobei XXVIIIa in Lösung geht und sich XXVIIIb als Öl abscheidet. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt wird im Säbelkolben destilliert. Zähes, gelbes Öl vom $Sdp._{0.01}$ 194–196°; Ausbeute 38.5 g (96%). Zur Analyse wird eine Probe redestilliert; blaßgelbes Öl vom $Sdp._{0.01}$ 190–192°.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.76 H 6.07

1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-3.4-benzphenanthren-essigsäure-(1') (XXIXa). Eine Lösung von 8 g *XXVIIIa* in 620 ccm 90-proz. Äthanol wird mit 0.8 g 30-proz. *Pd/Kohle* bei 40–45° hydriert. Nach etwa 1 Stde. ist die H_2-Aufnahme beendet (aufgenommen 820 ccm, ber. 690 ccm). Nun wird der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und aufgearbeitet. Farblose Kristalle vom Schmp. 181–183° (aus Äthanol); Ausbeute 5.9 g (73%).

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.92 H 6.33

[1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-3.4-benzphenanthryl-(1')]-acetyldiazomethan (XXIXb). — In einem 100-ccm-Schliffkolben gibt man zu einer Suspension von 4.25 g *XXIXa* in 45 ccm absol. Äther 14 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* und 2 Tropfen *Pyridin*. Wenn nach etwa 1 Stde. alles in Lösung gegangen ist, wird noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Man zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt das *Säurechlorid* in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran auf und läßt es unter Rühren zu 200 ccm eisgekühlter äther. *Diazomethan*-Lösung (bereitet aus 15 g Nitrosomethylharnstoff), die sich in einem 500-ccm-Dreihalskolben befindet, tropfen. Nach 12 Stdn. werden die Solventien abgezogen. Eine Probe des nach dem Anreiben mit Petroläther kristallisierten Diazoketons wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Schmp. 104—105° (Zers.).

$C_{21}H_{18}N_2O$ (314.4) Ber. C 80.23 H 5.77 N 8.91 Gef. C 79.72 H 5.98 N 8.92

β-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-3.4-benzphenanthren]-propionsäure-(1') (XXIXc). — Das gesamte rohe *Diazoketon XXIXb* wird in dem Kolben, in dem es wie voranstehend dargestellt wurde, mit 110 ccm absol. Äthanol auf 75° erwärmt und innerhalb von 30 Min. mit 0.7 g frisch bereitetem *Silberoxyd* versetzt. Nach dem Abflauen der N_2-Entwicklung erhitzt man noch 2 Stdn. unter Rückfluß, setzt Tierkohle zu, filtriert und kocht weitere 2 Stdn. mit frischem Silberoxyd. Dann gibt man Tierkohle zu, kocht kurz auf, filtriert, zieht das Äthanol ab und destilliert. Beim $Sdp._{0.01}$ 210—220° gehen 2.3 g Öl über, das mit 1.3 g *KOH* in 40 ccm Methanol durch 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß verseift wird. Die Aufarbeitung liefert 1.25 g (28%, bez. auf XXIXa) gelbstichige Kristalle vom Schmp. 170.5—172° (aus Toluol/Ligroin = 1:1).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.90 H 6.58

8.9-Trimethylen-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-1.2-benzanthracen (XXX). — In einem 25-ccm-Spitzkolben läßt man 2.08 g *XXIXc*, 15 ccm absol. Äther, 2.2 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* und 1 Tropfen *Pyridin* 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Danach kocht man 3 Min. unter Rückfluß, zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab, löst das *Säurechlorid* in absol. Benzol und gibt zu der mit Eis gekühlten Lösung 2.2 ccm $SnCl_4$ in 3.8 ccm absol. Benzol. Man läßt 30 Min. bei Raumtemperatur stehen, gießt dann auf ein Gemisch aus 30 g Eis und 30 ccm konz. Salzsäure, setzt Benzol und Äther zu, wäscht die wäßr. Phase mit Benzol und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, verd. Ammoniak und wieder mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man die Lösungsmittel ab und sublimiert bei 160/0.01 Torr (Ölbad). Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 162.5—163.5° (aus Propanol); Ausbeute 1.37 g (70%).

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 Gef. C 87.97 H 6.21

3.4-Benzphenanthren-essigsäure-(1') (XXXIa). — In einem 100-ccm-Schliffkolben (mit Steigrohr) erhitzt man 38 g *XXVIIIb* mit 4.04 g *Schwefel* 2.5 Stdn. auf 220° (Ölbad). Danach hält man noch 15 Min. bei 230° und destilliert. Man erhält 36 g gelbes Harz vom $Sdp._{0.01}$ 200—210°, das mit 15 g *KOH* in 200 ccm Methanol durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß verseift wird. Die nach der Aufarbeitung gewonnene Säure wird bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Toluol bekommt man 25 g (70%) braunstichige Kristalle. Zur Analyse wird nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; gelbstichige Kristalle vom Schmp. 196—198°.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 83.80 H 4.71

β-[3.4-Benzphenanthryl-(1')]-äthanol (XXXIb). — Zu einer Suspension von 17.5 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 30 ccm absol. Äther, die sich in einem 1-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr und Tropftrichter) befindet, läßt man unter Rühren 25 g *XXXIa* in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen. Es wird 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit einigen ccm Methanol, dann mit Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 3 Vol. Wasser) zersetzt, bis zwei Schichten entstehen. Nach der Aufarbeitung erhält man 23 g (97%) XXXIb, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Gelbstichige Kristalle vom Schmp. 110—111° (aus Benzol/Ligroin = 1:3).

$C_{20}H_{16}O$ (272.3) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 88.00 H 5.96

Tosylat XXXIc: 23 g *XXXIb* in 130 ccm trocknem Pyridin werden mit 19.1 g *p-Toluolsulfochlorid* in 55 ccm Pyridin verestert. Das durch Ausfällen mit einem Gemisch aus 300 ccm konz. Salzsäure und 300 g Eis erhaltene rohe XXXIc wird in der Wärme mit 50 ccm absol. Äthanol angerieben, wobei es kristallisiert. Ausbeute 35 g (97%); farblose Kristalle vom Schmp. 109—110° (aus Propanol).

$C_{27}H_{22}O_3S$ (426.5) Ber. C 76.04 H 5.20 S 7.49 Gef. C 76.06 H 5.24 S 7.36

β-[3.4-Benzphenanthren]-propionsäure-(1') (XXXId). — In einem 1-*l*-Rundkolben kocht man eine Suspension von 35 g *XXXIc* in 480 ccm reinem Äthanol mit 19 g *KCN* in 65 ccm Wasser 7 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich das Tosylat langsam löst. Dann gibt man 180 ccm 10*n NaOH* hinzu, hält weitere 15 Stdn. im Sieden, destilliert 440 ccm Äthanol/Wasser ab, setzt 300 ccm Wasser zu, äthert die alkalische Lösung 2mal aus und läßt sie dann zu 750 ccm Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 2 Vol. Wasser) tropfen. Die rohe Säure wird bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Gelbstichige Kristalle vom Schmp. 227—229° (aus Eisessig); Ausbeute 18.2 g (74%).

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 83.26 H 5.38

7-Oxo-naphtho-[1'.2':4.5]-perinaphthan (XXXIIIa) und *3'-Oxo-1.2-cyclopenteno-5.6-benzphenanthren* (XXXIIa). — 2.88 g *XXXId* und 60 ccm wasserfreie *Flußsäure* läßt man in einer 100-ccm-*Polyäthylenflasche* 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann wird die Flußsäure mit einem Gebläse entfernt und analog der Darstellung von XVIIIa aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 2.4 g gelbe Kristalle, die ein *Gemisch* aus XXXIIIa und XXXIIa sind. Man löst in 30 ccm Benzol/Petroläther (3:1), gibt auf eine mit 220 g *basischem* Al_2O_3 gefüllte Säule (⌀ 24 mm) und eluiert mit Benzol/Petroläther (3:1). Die Auftrennung der Zonen läßt sich mit einer UV-Lampe gut erkennen. Es werden folgende Fraktionen aufgefangen: a) 130 ccm, reines Elutionsmittel; b) 290 ccm, auf der Säule im UV-Licht violett fluoreszierend, Spuren einer Verunreinigung enthaltend; c) 1220 ccm, auf der Säule im UV-Licht blaugrün fluoreszierend; d) 50 ccm, Zwischenfraktion, fast keine Substanz enthaltend; e) 550 ccm, auf der Säule im UV-Licht hellblau fluoreszierend; f) 600 ccm, auf der Säule im UV-Licht nicht fluoreszierend, sehr geringe Mengen einer nicht untersuchten gelben Substanz enthaltend. Die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen wird durch Dünnschichtchromatographie mit *Kieselgel G* als Träger und Chloroform/Benzol (9:1) als Elutionsmittel festgestellt.

Fraktion c) enthält 2.15 g *XXXIIIa* (80%, bez. auf 2.88 g XXXId); gelbe Kristalle vom Schmp. 138.5—139.5° (aus Propanol).

$C_{21}H_{14}O$ (282.3) Ber. C 89.33 H 5.00 Gef. C 89.29 H 5.04

Fraktion e) enthält 255 mg *XXXIIa* (8%, bez. auf 2.88 g XXXId); farblose Kristalle vom Schmp. 213.5—214.5° (aus Butanol).

$C_{21}H_{14}O$ (282.3) Ber. C 89.33 H 5.00 Gef. C 89.20 H 5.22

7-Oxo-naphtho-[1′.2′:4.5]-perinaphthan-thioäthylenketal (XXXIIIb). — In einem kleinen Reagenzglas gibt man zu einem Gemisch aus 1 g *XXXIIIa* und 0.6 g *Dithioäthylenglykol* unter Rühren mit einem dünnen Glasstab 0.3 ccm BF_3-*Ätherat*. Es tritt Erwärmung und Dunkelfärbung ein, nach 5stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur Erstarrung zu einem dicken Kristallbrei. Man saugt ab und wäscht gut mit Methanol. Farblose Kristalle vom Schmp. 135—136° (aus Propanol); Ausbeute 1.1 g (87%).

$C_{23}H_{18}S_2$ (358.4) Ber. C 77.08 H 5.06 S 17.86 Gef. C 76.86 H 5.21 S 17.33

1.2-Cyclopenteno-5.6-benzphenanthren (XXXIIb). — In einem 25-ccm-Spitzkölbchen mit Rückflußkühler werden 0.6 g *XXXIIa*, 0.4 g *NaOH*, 10 ccm *Diäthylenglykol* und 1 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* 1.5 Stdn. bei 150° (Ölbad) gehalten. Dann wird analog der Darstellung von XVIIIb weitergearbeitet. Durch Sublimation bei 170°/0.01 Torr (Ölbad) erhält man 0.41 g (72%) XXXIIb; farblose Kristalle vom Schmp. 100—101° (aus absol. Äthanol).

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.90 H 5.95

SONDERDRUCKE AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA und HERBERT MAAR

Polycyclische Verbindungen, XI

7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 95. Jahrg. 1962
Nr. 7, Seiten 1826–1828

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

EMIL BUCHTA und HERBERT MAAR

Polycyclische Verbindungen, XI[1]

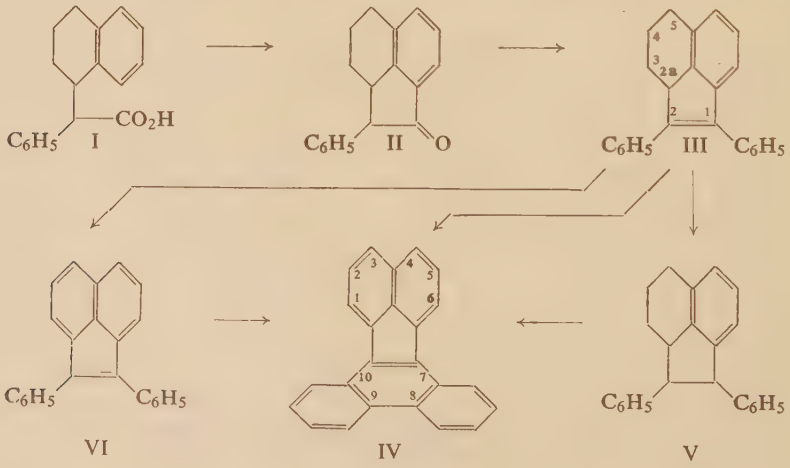
7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 26. Januar 1962)

7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen (IV) entsteht aus Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure über die Verbindungen II und III. Durch partielle Hydrierung von III bzw. dessen Schwefel-Dehydrierung werden die Kohlenwasserstoffe V bzw. VI erhalten, die bei der Dehydrierung mit 30-proz. Pd/Kohle ebenfalls IV liefern.

Die von E. BUCHTA und H. MAAR leicht zugänglich gemachte Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure (I)[2] ist für die Darstellung des 7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthens (IV) gut geeignet, wie im folgenden gezeigt wird. Die Cyclisierung von I mit wasserfreier Flußsäure ergab 2-Phenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1) (II). Der daraus mit Phenyllithium erhaltene tert. Alkohol wurde als Rohprodukt durch Erhitzen in wasserfreier Ameisensäure dehydratisiert unter Bildung des 1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthylens (III). Die Dehydrierung von III mit 30-proz. Pd/Kohle bei 340—345° führte zum 7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen (IV)[3]. Außer der Aromatisierung des hydrierten Sechsrings in III erfolgte also noch eine dehydrierende Ringverknüpfung der beiden Phenylreste. III ließ sich mit 30-proz.



[1] X. Mitteil.: E. BUCHTA und H. KRÄTZER, Chem. Ber. **95**, 1820 [1962], vorstehend.
[2] Teil der Diplomarb. H. MAAR, Univ. Erlangen 1960.
[3] Zur Numerierung des Fluoranthens vgl. J. v. BRAUN und E. ANTON, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 145 [1929].

Pd/Kohle als Katalysator bei schwach erhöhter Temperatur und Normaldruck zum farblosen 1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen (V) hydrieren, das unter den gleichen Bedingungen, die wir bei der Dehydrierung von III anwandten, in IV übergeführt wurde. Schließlich konnten wir aus III durch Dehydrierung mit Schwefel bei 220—223° das schon mehrfach auf anderen Wegen dargestellte 1.2-Diphenyl-acenaphthylen (VI)[4-7] erhalten, das, mit 30-proz. Pd/Kohle bei 350—355° behandelt, ebenfalls IV lieferte, hier also lediglich unter Cyclodehydrierung. Das durchkonjugierte System von VI dürfte die Ursache dafür sein, daß bei seiner Überführung in IV noch etwas schärfere Bedingungen angewandt werden mußten als bei der Dehydrierung von III und V.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der van't Hoff-Stiftung danken wir für finanzielle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

2-Phenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1) (II): In einer 150-ccm-Polyäthylenflasche werden 10 g *I* (Schmp. 160°) mit 100 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und durch mehrmaliges Umschütteln in Lösung gebracht. Man beläßt lose verschlossen 1 Tag bei Raumtemperatur. Dann wird mit Hilfe eines Gebläses die Flußsäure vertrieben. Den festen Rückstand verreibt man unter 30-proz. Kaliumcarbonatlösung, um noch vorhandene Flußsäure zu neutralisieren, nimmt in Benzol auf, wäscht die Lösung zuerst mit etwa 15-proz. Kaliumcarbonatlösung, sodann mehrmals mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Der nach dem Abziehen des Benzols hinterbleibende kristalline Rückstand gibt aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 125—127°. Ausb. 8.8 g (93% d. Th.).

$C_{18}H_{16}O$ (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50 Gef. C 87.21 H 6.54

1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthylen (III): Man bereitet in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 100-ccm-Dreihalskolben unter Stickstoff aus 0.28 g Lithium und 3.2 g Brombenzol in 25 ccm absol. Äther eine Phenyllithium-Lösung. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 2.48 g *II* in 25 ccm absol. Benzol. Nach $^1/_2$stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in etwa 100 ccm Eiswasser eingerührt; nach Zusatz von etwa 100 ccm Benzol wird die organische Phase mit Wasser, verd. Essigsäure (1:20) und Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen des Solvens als rötliches, harziges Produkt verbleibende entsprechende tert. Alkohol wird durch 1stdg. Erhitzen in 50 ccm siedender, wasserfreier Ameisensäure dehydratisiert. *III* scheidet sich dabei in kristalliner Form aus. Ausb. 1.82 g (59% d. Th.) gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 134—136°. Zur Analyse wird eine Probe aus absol. Äthanol umkristallisiert; hellgelbe Kristalle vom Schmp. 135.5—136.5°.

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.44 H 6.81

1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen (V): 1.2 g *III* werden in 33 ccm frisch dest. Essigester mit 150 mg 30-proz. Pd/Kohle bei 40° und Normaldruck 8 Stdn. geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird, was nach einem Verbrauch von etwa 135 ccm (gemessen nach Wiedereinstellung der Raumtemperatur) der Fall ist. Berechnete Menge:

4) G. Wittig, M. Leo und W. Wiemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2405 [1931].
5) W. E. Bachmann und E. Chu, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1118 [1936].
6) G. Wittig und K. Henkel, Liebigs Ann. Chem. **542**, 130 [1939].
7) R. L. Letsinger und P. T. Lansbury, J. Amer. chem. Soc. **81**, 935 [1959].
*) Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

97 ccm. Nun wird der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt, die Lösung filtriert, mit Essigester nachgewaschen und das Solvens abgezogen. Das verbleibende farblose Öl wird in wenig heißem absol. Äthanol gelöst; beim Abkühlen wird *V* in farblosen Kristallen erhalten. Ausb. 0.91 g (75% d. Th.), Schmp. 115—116° (aus absol. Äthanol).

$C_{24}H_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 93.02 H 7.09

1.2-Diphenyl-acenaphthylen (VI): 560 mg *III* werden mit 117 mg Schwefel gut vermischt und in einem Reagenzglas unter Rühren mit einem Glasstäbchen im Ölbad 45 Min. auf 220—223° erhitzt. Während der Dehydrierung färbt sich die Schmelze orange. Am Schluß wird die Temperatur etwa 1 Min. auf 230° erhöht. Das beim Anreiben kristallisierende Produkt kommt aus Eisessig in orangeroten Kristallen vom Schmp. 160—162°. Ausb. 320 mg (58% d. Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 162—163° (Lit.: 159.5—161°[4], 161.3°[5,7]) und 161—162°[6]).

$C_{24}H_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.32 H 5.44

7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen (IV)

a) *Aus V:* 360 mg V werden mit 120 mg 30-proz. Pd/Kohle innig gemischt und in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Ballon unter Stickstoff 1 Stde. in einem Salzbad auf 340—345° erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man die hochsublimierte Substanz mit wenig Aceton herab und setzt nach vorsichtigem Abdampfen des Acetons weitere 20 mg 30-proz. Pd/Kohle zu, worauf man nochmals 30 Min. bei 340—345° hält. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mehrmals mit Toluol ausgekocht und die Lösung filtriert. Nach dem Abziehen des Toluols bleibt ein gelbes, krist. Produkt. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 253—254° (aus Toluol). Ausb. 160 mg (45% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.44 H 4.65

b) *Aus III:* Wie oben aus 200 mg III, 70 mg 30-proz. Pd/Kohle und nachträglichem Zusatz von 10 mg 30-proz. Pd/Kohle. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Produkt aus V: 253—254°. Ausb. 94 mg (48% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.65 H 4.65

c) *Aus VI:* 170 mg VI werden mit 80 mg 30-proz. Pd/Kohle wie bei a) angegeben unter Stickstoff 1 Stde. bei 350—355° gehalten. Die nach dem Abkühlen durch mehrmaliges Auskochen mit Toluol und Filtration erhaltene noch hellrote Lösung wird eingedampft und der hellrote Rückstand nochmals mit 60 mg 30-proz. Pd/Kohle unter Stickstoff 45 Min. auf 350—355° erhitzt. Der durch anschließendes Auskochen mit Toluol, Filtration und Eindampfen erhaltene gelbe krist. Rückstand ergibt wie oben goldgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 253—254°. Ausb. 58 mg (34% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.46 H 4.69

Das *Pikrat von IV* wird in Äthanol dargestellt und nicht umkristallisiert; orange Nadeln vom Schmp. 225—227° unter vorherigem Sintern.

$C_{24}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (531.5) Ber. C 67.79 H 3.22 N 7.91 Gef. C 67.97 H 3.73 N 7.30

Lebenslauf

Am 18. 8. 1934 wurde ich, Herbert Maar, als Sohn des prakt. Arztes Dr. Fritz Maar und seiner Ehefrau Ella, geb. Büschel in Bechhofen/Mfr. geboren. Dort besuchte ich vier Klassen der Volksschule und von 1946 bis 1954 in Ansbach die Oberrealschule, an der ich mich im Juni 1954 der Reifeprüfung unterzog.

Seit November 1954 studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Chemie und legte dort im Juli 1957 das Diplomchemiker-Vorexamen und im Juli 1959 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Im Anschluß daran bis zum Februar 1963 fertigte ich unter der Leitung von Professor Dr. E. Buchta an obiger Universität meine Diplom- und Doktorarbeit an, der im November 1963 die mündliche Doktorprüfung folgte.